

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

WEST

MARTIN ANGEBA  
PRIMARY EXAMINER  
GROUP 1100☐ Generate Collection 

L19: Entry 42 of 49

File: JPAB

Sep 8, 1998

PUB-NO: JP410237140A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10237140 A  
TITLE: ACTIVE ENERGY RAY-HARDENABLE COMPOSITION

PUBN-DATE: September 8, 1998

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

ISHII, HIROYUKI

HISAIE, TAKAMITSU

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TOYO INK MFG CO LTD

APPL-NO: JP09038677

APPL-DATE: February 24, 1997

INT-CL (IPC): C08 F 290/12; C09 D 4/00; C09 D 5/00; C09 D 11/10; G03 F 7/027

## ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an active energy ray-hardenable composition having a high hardening rate, and improved adhesion to a plastic raw fabric and compatibility with other monomers, etc., by making the composition include a polymer of a specific acrylic compound and an ethylenically unsaturated compound.

SOLUTION: This active energy ray-hardenable composition is obtained by formulating (A) a polymer of an acrylic compound of the formula preferably having 3,000-100,000 weight - average molecular weight, (B) an ethylenically unsaturated compound (e.g. 2-hydroxyethyl acrylate) and (C) optionally a photoinitiator, a sensitizer, a polymerization inhibitor, a coloring agent such as a pigment, a filler, a viscosity regulator, etc. The component A is obtained by antionizing cyclopentadiene, adding an allyl chloride to the antionized cyclopentadiene, carrying out a Diels-Alder reaction of the addition product with maleic anhydride, forming the diallyl ester of the Diels-Alder reaction product and polymerizing the diallyl compound at a temp. of 80-250°C.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-237140

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月8日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 F 290/12

C 0 8 F 290/12

C 0 9 D 4/00

C 0 9 D 4/00

5/00

5/00

C

11/10

11/10

G 0 3 F 7/027

G 0 3 F 7/027

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平9-38677

(22) 出願日

平成9年(1997) 2月24日

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 石井 博之

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ

ンキ製造株式会社内

(72) 発明者 久家 隆光

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ

ンキ製造株式会社内

(54) 【発明の名称】 活性エネルギー線硬化性被覆組成物

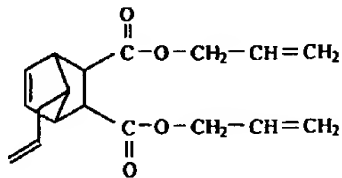
(57) 【要約】

【課題】 PPなどのポリオレフィンやPETなどのプラスチック原反への接着性が飛躍的に向上し、更に他のモノマー、プレポリマー類との相溶性を改善する活性エネルギー線硬化性被覆組成物を提供すること。

【解決手段】 式(1)で示されるアリル化合物の重合体と、エチレン性不飽和化合物とからなる活性エネルギー線硬化性被覆組成物。

式(1)

【化1】

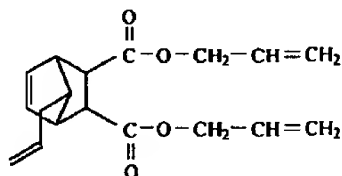


## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(1)で示されるアリル化合物の重合体と、エチレン性不飽和化合物とからなる活性エネルギー線硬化性被覆組成物。

式(1)

【化1】



【請求項2】 アリル化合物の重合体の重量平均分子量が3000～10万である請求項1記載の活性エネルギー線硬化性被覆組成物。

【請求項3】 請求項1または2記載の活性エネルギー線硬化性被覆組成物からなる印刷インキ。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、紫外線または電子線等の活性エネルギー線照射により硬化し得る被服組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ラジカル重合性化合物を含む印刷インキ、塗料などの被覆剤に紫外線や電子線などの活性エネルギー線を照射し硬化させるために、従来より種々の素材が開発され、実用化されている。また、本発明に先行する技術として、ジアリルフタレートプレポリマーとエチレン性不飽和化合物の組み合わせによる技術も提案されている。例えば、米国特許第3551311号公報および米国特許第3552986号公報は、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールあるいはポリペンタエリスリトールとエチレン性不飽和酸とのエステル化合物とジアリルフタレートプレポリマーを含有する組成物を開示している。

【0003】さらに、特公昭61-4861号公報にはジアリルフタレートプレポリマーとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの単量体～4量体を混合加熱して形成したものをビヒクルとすることが開示されている。また、特願昭63-241767にはジアリルフタレートプレポリマーの溶解性および紫外線吸収性の低減を目的として、ジアリルフタレート中のベンゼン環への水素添加物を用いることが開示されている。これらの方法は、被覆剤および印刷インキの瞬間硬化性を向上により塗工・印刷速度の向上が図られ、また、高速での速度追従性も良好となることが知られている。

【0004】しかし、硬化速度が追求される一方で、塗工・印刷などの対象となる基材が多岐に亘ってきており、基材との接着性も要求されてきている。特に、ポリオレフィンを基材とするプラスチック原反は紙にはない

物理的性質の優秀さによって用途が拡大しており、これらへの良好な接着性は重要な性能となってきている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】これまで、接着性を向上させるために、被覆剤中および印刷インキに原反への親和性の良い溶剤類や原反と同一の構造を持つ素材が使用されてきた。しかしながら硬化性や印刷中のミスチングの発生など十分な印刷適性を得ることが出来ず、結果として印刷速度を向上させながら接着性の良い被覆剤および印刷インキを得ることが出来なかった。ジアリルフタレートプレポリマーを用いた場合も接着性を満足する被覆剤および印刷インキを得ることは困難である。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、このジアリルフタレートプレポリマー類のプラスチック原反への接着性が不良であることは、ジアリルフタレート樹脂類の六員環部分の柔軟性の不足や樹脂自身の原反との相溶性の不足によるものと推定し、二塩基酸部分の骨格にジシクロペンタジエン構造を持つ化合物(1)を導入したところ、硬化速度はジアリルフタレート樹脂類と同様に速く、また、PPなどのポリオレフィンやPETなどのプラスチック原反への接着性が飛躍的に向上し、更に他のモノマー、プレポリマー類との相溶性が改善されることを見出し本発明に至ったものである。

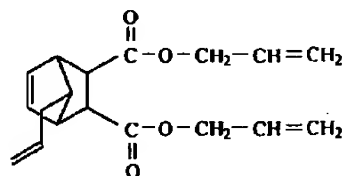
【0007】

【発明の実施の形態】本発明は、式(1)で示されるアリル化合物の重合体と、エチレン性不飽和化合物とからなる活性エネルギー線硬化性被覆組成物に関する。

式(1)

【0008】

【化2】



【0009】更に本発明は、アリル化合物の重合体の重量平均分子量が3000～10万である上記活性エネルギー線硬化性被覆組成物に関する。更に本発明は、上記活性エネルギー線硬化性被覆組成物からなる印刷インキに関する。本発明における式(1)で示されるアリル化合物は、シクロペンタジエンをアリル基で変性したものに、無水マレイン酸をディールスアルダー反応させて得られる酸無水物を更にアリルクロライドなどの化合物でジアリルエステル化した化合物である。即ち、シクロペンタジエンをアニオン化させ、これにアリルクロライドを付加させたものを無水マレイン酸とディールスアルダー反応させたものをジアリルエステル化したものである。

【0010】本発明のアリル化合物の重合体は、上記式

(I)で示されるアリル化合物をラジカル開始剤の存在下または不存在で80~250℃で重合させたものである。重合物の重量平均分子量としては、好ましくは3000~10万、より好ましくは1万~5万である。

【0011】本発明において、モノマーであるエチレン性不飽和化合物の例としては、アルキルまたはヒドロキシアルキルアクリレートまたはメタクリレートであり、例えばメチル、エチル、ブチル、2-エチルヘキシルまたは2-ヒドロキシエチルアクリレート；イソボニルアクリレート；メチルまたはエチルメタクリレートが挙げられる。その他の例としては、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-置換（メタ）アクリルアミド、ビニルアセテートのようなビニルエステル；イソブチルビニルエーテルのようなビニルエステル；スチレン；アルキルおよびハロゲン化スチレン；N-ビニルピロリドン；ビニルクロライドまたはビニリデンクロライドなどがある。

【0012】複数の二重結合を有するモノマーであるエチレン性不飽和化合物の例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコールまたはビスフェノール-A-ジアクリレート；4,4'-ビス（2-アクリロイルオキシエチル）ジフェニルプロパン；トリメチロールプロパントリアクリレート；ペンタエリスリトールトリアクリレートまたはテトラアクリレート；ビニルアクリレート；ジビニルベンゼン；ジビニルスクシネート；ジアリルフタレート；トリアリルホスフェート；トリアリルイソシアヌレートまたはトリス（2-アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート；ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタアクリレート、またはトリアクリレート等がある。

【0013】アレポリマーであるエチレン性不飽和化合物の剤としては、アクリル化エポキシ樹脂、アクリル化ポリエーテル、アクリル化ポリウレタンまたはアクリル化ポリエステル樹脂である。不飽和オリゴマーの例は不飽和ポリエステル樹脂であり、例えば、マレイン酸、フタル酸および1種類以上のジオールから製造され、分子量が約500~3000のものがある。

【0014】本発明の活性エネルギー線硬化性被覆組成物は、紫外線を使用する場合には光開始剤、増感剤を添加することが必要である。また、重合禁止剤、顔料などの着色剤、充填剤、粘度調整剤などの各種添加剤を目的に応じて常法により添加し、使用することが出来る。

【0015】本発明の活性エネルギー線硬化性被覆組成物の用途としては、特に制限がないが、印刷インキ、シルクスクリーンインキ、グラビアインキ、オーバープリントワニス、コーティング等のグラフィックアーツ関

係、接着剤、フォトレジストなどの技術分野において使用される。

【0016】

【実施例】

（参考例）230gの金属ナトリウムを1750gの市販キシレンに溶解し、ビプロミキサー中で十分に分散させた後、35℃に冷却する。100gのターシャリーブタノールを添加したのち、攪拌しながら、792gのシクロペンタジエンを滴下しながら加える。この時反応槽の温度を約40℃に保つ。水素が放出し終えたら、反応槽の温度を外部冷却によって40から50℃に保ちながら、840gのアリルクロライドを添加する。温度が35から40℃になるまで反応を続けた後、析出した塩化ナトリウムを水とともに系外へ取り除く。980gのマレイン酸を30から40℃に保ったアリルシクロペンタジエンのキシレン溶液中に攪拌しながら添加する。更に、80℃で2時間反応を進めたのち、減圧下で脱溶媒して1296gの化合物（I）を得た。

【0017】（アリル化したシクロペンタジエン無水マレイン酸付加体ジアリル重合体の合成法）

アリル化したシクロペンタジエンと無水マレイン酸をディールスアルダー反応にて付加した化合物（II）774g、無水炭酸ナトリウム530g、97.8%のアリルクロライド1230g、トリエチルアミン38.6g、ハイドロキノン抗酸化剤2.0gを混合しオートクレーブに満たす。オートクレーブを閉じ、内容物を温度範囲120~140℃で7時間攪拌しながら加熱する。二酸化炭素を反応器からときどき取り除く。

【0018】オートクレーブとその内容物を30℃に冷却し、余分のガスを排気、氷水2.3リットルを反応混合物と完全に混合する。水層と有機層を分離し、後者を水で洗浄し、スチームトリップを行って過剰のアリルクロライドを除く。残りの有機層を分離し、中程度の減圧蒸留により乾燥し、モノマー930g（理論値の85%）を得た。このようにして得たシクロペンタジエンマレイン酸付加体ジアリルモノマー100g、水50g、過酸化ベンゾイル1.3g、ジブチルスズラウレート

1.0gフラスコ中で攪拌しながら85℃で5時間加熱する。冷却後、水層を分離し、重合液を約1000倍のメタノール中に注加し、高速で攪拌する。沈殿した淡黄色粉末を浮別、乾燥してアレポリマーを得た。このアレポリマーの重量平均分子量は約3万3千であった。

【0019】次に実施例、比較例により本発明を説明する。表1に示す配合にて、各種ビヒクルを得た。

【0020】

【表1】

素材	MW 分子量	実施例			比較例		
		1	2	3	1	2	3
参考例のポリマー	30000	40					
同上	25000		48				
同上	40000			35			
オルソダップ	35000				40		
同上	20000					46	
イソダップ	23000						50
DPHA		30	30	30	30	30	30
MANDA		30	22	35	30	34	20

(表中の数字は重量部)

【0021】(オーバープリントワニス製造)これらの \*プリントワニスを調製した。  
ビヒクルを用い、下記処方により紫外線硬化型オーバー\*

処方	アエロジル300(日本アエロジル(株)製)	2.0
	イルガキュア907(チバガイギー社製光開始剤)	3.0
	各ビヒクル	65.0
	アロニックスM400(東亜合成(株)製)	20.0
	MANDA(日本化薬(株)製)	10.0

【0022】「硬化速度の測定」調製した各オーバープリントワニスを明製作所製RIテスターを用い、マリコートボール紙へ30mg/100cm<sup>2</sup>の塗布量で印刷し、120w/cm<sup>2</sup>の高圧水銀ランプより10cmの所をコンベアに乗せて通過させ、塗膜の硬化(指頭による)に要したコンベアスピードをもって硬化速度として測定した。

※「接着性の評価」コロナ処理を施したPP原反(表面処理度40dyne/cm)、軟質塩ビ原反への接着性を、硬化度の測定と同様の方法で得た印刷物のセロハンテープ剥離試験によって評価した。

【0023】

※30 【表2】

	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
硬化性	85	60	70	70	57	65
接着性	O/O	O/O	O/O	X/Δ	X/Δ	X/Δ

接着性: PP/塩ビ

【0024】(印刷インキの製造)各ビヒクルを用い、★ ★下記処方により印刷インキを作成した。

処方	フタロシアニンブルー	18.0%
	イルガキュア907	3.0
	各ビヒクル	57.0
	アロニックスM400	20.0
	MANDA	10.0

これら作成したインキを前述の「硬化速度の測定」「接着性の評価」に従い評価した結果を表3に示す。 ☆【0025】

☆ 【表3】

7			8			
	実施例			比較例		
	4	5	6	4	5	6
硬化性	55	50	60	60	50	55
接着性	○/○	○/○	○/○	×/×	×/×	×/×

接着性：PP/塩ビ

【0026】その他のPE、PET原反に対しても同様の結果が得られた。

【0027】

\*【発明の効果】本発明により印刷の高速化と原反の多様化に対応可能な、高速硬化性とプラスチックフィルムへの接着性に優れた印刷インキを提供できる。

#### 【手続補正書】

【提出日】平成9年3月10日

#### 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、このジアリルフタレートプレポリマー類のプラスチック原反への接着性が不良であることは、ジアリルフタレート樹脂類の六員環部分の柔軟性の不足や樹脂自身の原反との相溶性の不足によるものと推定し、二塩基酸部分の骨格にシクロペンタジエン構造を持つ化合物(I)を導入したところ、硬化速度はジアリルフタレート樹脂類と同様に速く、また、PPなどのポリオレフィンやPETなどのプラスチック原反への接着性が飛躍的に向上し、更に他のモノマー、プレポリマー類との相溶性が改善されることを見出し本発明に至ったものである。

#### 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】

#### 【実施例】

(参考例) 230gの金属ナトリウムを1750gの市販キシレンに溶解し、ビブロミキサー中で充分に分散させた後、35℃に冷却する。100gのターシャリーブタノールを添加したのち、攪拌しながら、792gのシ

クロペンタジエンを滴下しながら加える。この時反応槽の温度を約40℃に保つ。水素が放出し終えたら、反応槽の温度を外部冷却によって40から50℃に保ちながら、840gのアリールクロライドを添加する。温度が35から40℃になるまで反応を続けた後、析出した塩化ナトリウムを水とともに系外へ取り除く。980gのマレイン酸を30から40℃に保ったアリールシクロペンタジエンのキシレン溶液中に攪拌しながら添加する。更に、80℃で2時間反応を進めたのち、減圧下で脱溶媒して1296gの化合物(II)を得た。

#### 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】オートクレーブとその内容物を30℃に冷却し、余分のガスを排気、氷水2.3リットルを反応混合物と完全に混合する。水層と有機層を分離し、後者を水で洗浄し、スチームトリップを行って過剰のアリールクロライドを除く。残りの有機層を分離し、中程度の減圧蒸留により乾燥し、モノマー930g(理論値の85%)を得た。このようにして得たシクロペンタジエンマレイン酸付加体ジアリルモノマー100g、水50g、過酸化ベンゾイル1.3g、ジブチルスズラウレート1.0gフラスコ中で攪拌しながら85℃で5時間加熱する。冷却後、水層を分離し、重合液を約1000倍のメタノール中に注加し、高速で攪拌する。沈殿した淡黄色粉末を分別、乾燥してプレポリマーを得た。このプレポリマーの重量平均分子量は約3万であった。

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the clothing constituent which can be hardened by activity energy-line irradiation of ultraviolet rays or an electron ray.

[0002]

[Description of the Prior Art] In order to irradiate coating containing a radical polymerization nature compound, such as printing ink and a paint, and to make it harden activity energy lines, such as ultraviolet rays and an electron ray, various materials are developed and put in practical use from before. Moreover, the technology by the combination of a diallyl-phthalate prepolymer and an ethylene nature unsaturated compound is also proposed as technology preceded with this invention. For example, the U.S. Pat. No. 3551311 official report and the U.S. Pat. No. 3552986 official report are indicating the ester compound of a pentaerythritol, dipentaerythritol or the poly pentaerythritol, and an ethylene nature unsaturation acid, and the constituent containing a diallyl-phthalate prepolymer.

[0003] Furthermore, making into a vehicle what carried out mixed heating and formed the monomer of a diallyl-phthalate prepolymer and dipentaerythritol hexaacrylate - the tetramer in JP,61-4861,B is indicated. Moreover, using the hydrogenation object to the benzene ring in a diallyl phthalate for Japanese Patent Application No. 63-241767 for the purpose of reduction of the solubility of a diallyl-phthalate prepolymer and ultraviolet-absorption nature is indicated. Improvement in coating and a print speed is achieved by improvement in coating and the moment hardenability of printing ink, and, as for these methods, the bird clapper is known as the speed flattery nature in high speed is also good.

[0004] However, while a cure rate is pursued, the base material set as the objects, such as coating and printing, is continuing variably, and the adhesive property with a base material has also been required. The use has expanded especially the plastics original fabric that makes a polyolefine a base material by the superiority of the physical property which is not in paper, and the good adhesive property to these is becoming an important performance.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In order to raise an adhesive property until now, the material which has the same structure as the good solvents and good original fabric of the compatibility to an original fabric in the inside of coating and printing ink has been used. However, sufficient printabilities, such as hardenability and generating of the misting under printing, could not be obtained, and good adhesive coating and adhesive good printing ink were not able to be obtained, raising a print speed as a result. When a diallyl-phthalate prepolymer is used, it is difficult to obtain coating and printing ink with which are satisfied of an adhesive property.

[0006]

[Means for Solving the Problem] That this invention persons have a poor adhesive property to the plastics original fabric of these diallyl-phthalate prepolymers What is depended on shortage of the flexibility of the six membered ring portion of diallyl phthalate resins or shortage of compatibility with the own original fabric of a resin is presumed. The place which introduced the compound (I) which has dicyclopentadiene structure in the frame of a dibasic-acid portion, A cure rate is quick like diallyl phthalate resins, and the adhesive property to plastics original fabrics, such as polyolefines, such as PP, and PET, improves by leaps and bounds, and it finds out that the monomer of further others and the compatibility of prepolymers are improved, and results in this invention.

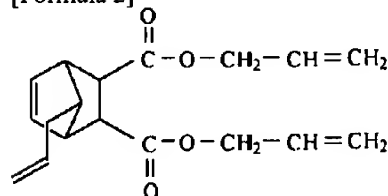
[0007]

[Embodiments of the Invention] this invention relates to the activity energy-line hardenability covering constituent which consists of the polymer and ethylene nature unsaturated compound of the allyl compound shown by the formula (I).

Formula (1)

[0008]

[Formula 2]





[0009] Furthermore, this invention relates to the above-mentioned activity energy-line hardenability covering constituent whose weight average molecular weight of the polymer of an allyl compound is 3000-100,000. Furthermore, this invention relates to the printing ink which consists of the above-mentioned activity energy-line hardenability covering constituent. The allyl compound shown by the formula (I) in this invention is a compound which carried out diaryl esterification of the acid anhydride which is made to carry out the Diels-Alder reaction of the maleic anhydride to that which denaturalized the cyclopentadiene by the allyl group, and is obtained with compounds, such as an allyl chloride, further. That is, a cyclopentadiene is made to anion-ize and diaryl esterification of what carried out the Diels-Alder reaction of the thing which made the allyl chloride add to this to the maleic anhydride is carried out.

[0010] The polymer of the allyl compound of this invention carries out the polymerization of the allyl compound shown by the above-mentioned formula (I) at 80-250 degrees C under existence of a radical initiator or un-existing, as the weight average molecular weight of a polymerization object -- desirable -- 3000-100,000 -- it is 10,000-50,000 more preferably

[0011] In this invention, as an example of the ethylene nature unsaturated compound which is a monomer, it is alkyl -, hydroxyalkyl-acrylate, or - methacrylate, for example, methyl -, ethyl -, butyl -, 2-ethylhexyl -, 2-hydroxyethyl acrylate; isoboronyl acrylate; methyl -, or ethyl methacrylate is mentioned. Vinyl-ester; styrene; alkyl - like a vinyl-ester; isobutyl vinyl ether like acrylonitrile, an acrylamide, methacrylamide, N-substitution (meta) acrylamide, and vinyl acetate as other examples, and halogenation styrene; N vinylpyrrolidone; there is vinyl chloride or vinylidene chloride.

[0012] As an example of the ethylene nature unsaturated compound which is the monomer which has two or more double bonds Ethylene glycol -, propylene-glycol -, neopentyl glycol -, Hexamethylene-glycol - Or bisphenol A-diacrylate; A 4 and 4'-screw (2-acryloyl oxyethoxy)-diphenyl propane; Trimethylolpropane triacrylate; A pentaerythritol-thoria chestnut rate Or - tetraacrylate; vinyl acrylate; -- divinylbenzene; -- divinyl succinate; -- diallyl-phthalate; -- triaryl phosphate; -- triallyl isocyanurate or tris-(2-acryloyloxyethyl) isocyanurate; -- dipentaerythritol hexaacrylate -- There is pentaacrylate or a thoria chestnut rate.

[0013] As \*\* of the ethylene nature unsaturated compound which is a prepolymer, they are an acrylic-ized epoxy resin, an acrylic-ized polyether, acrylic-ized polyurethane, or acrylic-ized polyester resin. The example of unsaturation oligomer is an unsaturated polyester resin, for example, is manufactured from a maleic acid, a phthalic acid, and one or more kinds of diols, and molecular weight has the thing of about 500-3000.

[0014] The activity energy-line hardenability covering constituent of this invention needs to add an optical initiator and a sensitizer, when using ultraviolet rays. Moreover, [ for the purpose of various additives, such as coloring agents, such as a polymerization inhibitor and a pigment, a bulking agent, and a viscosity controlling agent, ], it can add by the conventional method and can be used.

[0015] Especially as a use of the activity energy-line hardenability covering constituent of this invention, although there is no limit, it is used in technical fields, such as graphic arts relations, such as printing ink, silk screen ink, rotogravure ink, an overprint varnish, and coating, adhesives, and a photoresist.

[0016]

[Example]

(Example of reference) After dissolving 230g metallic sodium in a 1750g commercial xylene and making it fully distribute in a BIBURO mixer, it cools at 35 degrees C. It adds, while a 792g cyclopentadiene is dropped stirring, after adding a 100g tertiary butanol. At this time, the temperature of a reaction vessel is kept at about 40 degrees C. 840g aryl chloride is added keeping the temperature of a reaction vessel at 40 to 50 degrees C by external intercooling, if hydrogen finishes emitting. After continuing a reaction until temperature becomes 35 to 40 degrees C, the sodium chloride which deposited is removed out of a system with water. It adds stirring a 980g maleic acid in the xylene solution of the allyl-compound cyclopentadiene kept at 30 to 40 degrees C. Furthermore, after advancing a reaction at 80 degrees C for 2 hours, it deliquored under reduced pressure and the 1296g compound (I) was obtained.

[0017] (Synthesis method of the allyl-compound-ized cyclopentadiene maleic-anhydride adduct diaryl polymer)

Compound (II)774g [ which added the allyl-compound-ized cyclopentadiene and the maleic anhydride in the Diels-Alder reaction ], anhydrous-sodium-carbonate [ of 530g ], and allyl-chloride [ 97.8% of ] 1230g, and 2.0g of triethylamine 38.6g hydroquinone anti-oxidants are mixed, and it fills to an autoclave. An autoclave is closed, and it heats, agitating contents at 120-140 degrees C of temperature requirements for 7 hours. A carbon dioxide is sometimes removed from a reactor.

[0018] An autoclave and its contents are cooled at 30 degrees C, and excessive gas is mixed as completely [ exhaust air and 2.3l. of iced water ] as reaction mixture. A water layer and an organic layer are separated, the latter is washed with water, a steam trip is performed, and a superfluous allyl chloride is removed. The organic remaining layers were separated, it dried by the vacuum distillation of a degree in the middle, and monomer 930g (85% of a theoretical value) was obtained. Thus, it heats at 85 degrees C for 5 hours, agitating in obtained cyclopentadiene maleic-acid adduct diaryl monomer 100g, 50g of water, 1.3g of benzoyl peroxides, and dibutyltin laurate 1.0g flask. A water layer is separated after cooling, and polymerization liquid is \*\*\*\*(ed) in an about 1000 times as many methanol as this, and is agitated at high speed. The precipitating light yellow powder was dried the \*\* exception, and the prepolymer was obtained. The weight average molecular weight of this prepolymer was about 33,000.

[0019] Next, an example and the example of comparison explain this invention. Various vehicles were obtained by the combination shown in Table 1.

[0020]

[Table 1]

素材	分子量	実施例			比較例		
		1	2	3	1	2	3
参考例のポリマー	30000	4 0					
同上	25000		4 8				
同上	40000			3 5			
オルソダップ	35000				4 0		
同上	20000					4 6	
イソダップ	23000						5 0
D P H A		3 0	3 0	3 0	3 0	3 0	3 0
M A N D A		3 0	2 2	3 5	3 0	3 4	2 0

*diisobutyl hexylate*  
*neopentyl glycol acrylate Hydroxypropylate*

〈表中の数字は重量部〉

[0021] (Overprint varnish manufacture) The ultraviolet-rays hardening type overprint varnish was prepared by the following prescription using these vehicles.

Prescription Aerosil 300 (product made from Japanese Aerosil) . 2.0 IRUGA cure 907 (light initiator made from Ciba-Geigy Co.) 3.0 Each vehicle 65.0 ARONIKKUSU M400 (Toagosei make) 20.0 MANDA (Nippon Kayaku Co., Ltd. make) 10.0.

[0022] A Ming factory RI circuit tester is used for each overprint varnish which carried out "measurement of cure rate" manufacture, and it is 30mg/100cm<sup>2</sup> to a MARIKOTO board. It prints by the coverage and is 120 w/cm. From the high-pressure mercury lamp, a 10cm place is put on a conveyer, and was passed, and it measured as a cure rate with the conveyer speed which hardening (based on a fingertip) of a paint film took.

PP original fabric which gave the "adhesive evaluation" corona treatment (degree of surface treatment 40 dyne/cm) The cellophane tape friction test of the printed matter obtained by the same method as measurement of the degree of hardening estimated the adhesive property to a plasticized-polyvinyl-chloride original fabric.

[0023]

[Table 2]

000000
--------

[0024] (Manufacture of printing ink) Printing ink was created by the following prescription using each vehicle.

Prescription Copper phthalocyanine blue 18.0% IRUGA cure 907 3.0 Each vehicle 57.0 ARONIKKUSU M400 20.0 MANDA 10.0-these-created ink. The result evaluated according to "above-mentioned measurement of a cure rate" and above-mentioned "adhesive evaluation" is shown in Table 3.

[0025]

[Table 3]

	実施例			比較例		
	4	5	6	4	5	6
硬化性	55	50	60	60	50	55
接着性	○/○	○/○	○/○	×/×	×/×	×/×

接着性：P P / 塩ビ

[0026] The same result was obtained also to other PE and the PET original fabric.

[0027]

[Effect of the Invention] The printing ink which can respond to improvement in the speed of printing and diversification of an original fabric by this invention and which is excellent in high-speed hardenability and the adhesive property to plastic film can be offered.

---

[Translation done.]